

⑫ 公開特許公報(A) 平1-186752

⑤ Int. Cl.⁴H 01 M 2/16
C 25 B 13/02
13/08

識別記号

3 0 1
3 0 1

庁内整理番号

P-6435-5H
6686-4K
6686-4K

⑬ 公開 平成1年(1989)7月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 親水化されたポリオレフィン微孔性膜及び電池用セパレータ

⑯ 特 願 昭63-9258

⑰ 出 願 昭63(1988)1月18日

⑱ 発 明 者 土 屋 勝 洋 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 伊 藤 達 也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発 明 者 矢 部 健 次 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

親水化されたポリオレフィン微孔性膜及び電池用セパレータ

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン樹脂からなる微孔性膜であって、平均孔径0.05~5 μ m、空孔率50~85%、微孔膜の断面から見た構造において、楕円孔がランダムに積層され、かつ最大強度方向に平行な断面に見出される楕円孔の積層数(厚み方向層密度)が20以上である微孔性膜の微孔内表面が界面活性剤で被覆され親水化されたポリオレフィン微孔性膜。

(2) 界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、脂肪酸モノグリセリド及び脂肪族アミン塩類から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の親水化されたポリオレフィン微孔性膜。

(3) 請求項1記載の親水化されたポリオレフィ

ン微孔性膜からなる電池用セパレータ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電解コンデンサ、電気2重層コンデンサ、Li電池バッテリー等のセパレータとして用いられる親水化されたポリオレフィン微孔性膜およびこれを用いた電池用セパレータに関するものである。

〔従来の技術〕

親水化された微孔性膜としては、疎水性多孔質膜(ポリオレフィン)の微孔内表面の一部または全部がポリエチレングリコールで被覆され親水化されたもの(例えば特開昭59-24732号公報)や、微細孔表面の少なくとも一部がプロピレングリコールモノ脂肪酸エステルにより被覆されている空孔率20~90容量%の親水化された疎水性多孔質膜(例えば特開昭61-71803号公報)が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

電解コンデンサ、Li電池等の電解液としては

一般にプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルフォランなどの高沸点溶媒が好んで用いられる。ところが、これらの高沸点溶媒は表面張力が30~40 dyne/cm と高く、そのため従来の親水化された微孔性膜では、電解液に対する濡れ性(含浸性)が悪く、また電解液の保持力に劣るため、その結果、等価直列抵抗(ESR)が高くなるという問題があった。また界面活性剤と微孔性膜との塗膜接着性に劣り、該電解液に浸されやすく、親水化の効果が消滅する等の欠点があった。

本発明は、かかる問題点を改善し、電池用セパレータとして使用する際に、電解液に対する濡れ性が良く、かつ電解液の保持性に優れ、また電解液に浸されにくい、塗膜接着性の強い親水化されたポリオレフィン微孔性膜を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は、上記目的を達成するために、次の構成を有する。すなわち本発明は、ポリオレフィン

で好ましい。また、該樹脂のガラス転移温度(T_g)は、10℃以下であると低温時のクラックの発生が減少するので好ましく、以上の観点から、ポリオレフィン樹脂の中でもポリプロピレンが好適である。さらにポリプロピレンの中でも、好ましくは極限粘度 $[\eta]$ が1.5~3.5 dl/g、より好ましくは2.1~3.3、更に好ましくは2.1~3.0、アイソタクチックインデックス(I_I)が93%以上のものが、耐溶剤性、機械特性に優れるので好ましい。

つぎに本発明親水化された微孔性膜の平均孔径は、0.05~5 μ mであることが必要であり、好ましくは0.1~3 μ mである。

平均孔径が小さ過ぎる場合、電解液の粘度によりESRの変化率が增大し、例えば経時変化(いわゆるドライアップ)により電解液の粘度が上昇する時に著しくESRが増大するために使用上問題を生ずる。一方、平均孔径が大きすぎる場合、微細な導電物質の移動を防ぐことができず、濡れ電流の増大あるいは、ショートの問題を

樹脂からなる微孔性膜であって、平均孔径0.05~5 μ m、空孔率50~85%、微孔膜の断面から見た構造において、楕円孔がランダムに積層され、かつ最大強度方向に平行な断面に見出される楕円孔の積層数(厚み方向層密度)が20以上である微孔性膜の微孔内表面が界面活性剤で被覆され親水化されたポリオレフィン微孔性膜及び該微孔性膜からなる電池用セパレータに関するものである。

本発明において、ポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、メチルブテン、メチルペンテン等の α オレフィンの重合体あるいは共重合体であるが、この中でも、結晶性の優れた、立体規則性の高いホモポリマーが好ましいが、電解液含浸性を良好とする上で必要に応じ、極性モノマーをグラフトしてもよい。

該ポリオレフィンの融点は、素子の半田付けあるいは製造工程でかかる熱を考慮すると、130℃以上であると好ましいが、特に150℃であれば、通常プロセスではほとんど問題を生じないの

生ずる。

次に本発明微孔性膜の空孔率は、50~85%であることが必要であり、好ましくは60~75%である。空孔率が50%未満では電解液保持量が十分でないことにより、ドライアップによるESR増大が大きく問題を生ずる。一方空孔率が85%を越えると、機械特性が低下し異物によるピンホールの発生頻度が増大しショート率が増大する。

また本発明微孔膜の断面から見た構造において楕円孔がランダムに積層され、かつ最大強度方向に平行な断面に見出される楕円孔の積層数(厚み方向層密度)が20以上であることが必要であり、好ましくは25~50である。厚み方向層密度が20未満であると、電解液保持量が十分でなく、ドライアップによるESR増大が大きく問題を生ずる。一方厚み方向層密度の上限は特に限定されないが250を越えると機械特性が著しく低下しショート発生率が増大する。

ここで微孔性膜の断面から見た構造において、

楕円孔(空孔)がランダムに積層されていることにより界面活性剤を浸漬した時、その細孔を迷路的に被覆でき、この細孔が厚み方向に積層されていることにより基材との塗膜接着性(耐久性)に優れたものが得られたと推測される。

本発明において、上記微孔性膜の微孔内表面を界面活性剤で被覆し親水化するための界面活性剤としてはノニオン界面活性剤およびカチオン界面活性剤が適用できる。そのなかでもノニオン界面活性剤は電気特性の点で好ましい。さらにノニオン界面活性剤のなかでも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、および脂肪酸モノグリセリドが基材微孔性膜との接着性、電解液に対する親和性(含浸性)、また電池性能に悪影響を及ぼすことが少ないから特に好ましい。ここでポリオキシエチレンの付加モル数は4~40、アルキル基としては、炭素数6のヘキシルから炭素数12のドデシルが、接着性、親和性(含浸性)、取扱い性の点で特に好ましい。また脂肪酸モノグリセ

伸してもよい。また微孔性膜に対する界面活性剤の付着量は(重量基準)は通常2~30%、好ましくは7~20%である。付着量が余り多過ぎても親水化の効果は一定以上にあがらないばかりか、逆に細孔のふさがりとなりやすい。

また、本発明において親水化された微孔性膜の流動パラフィン透過時間は5秒以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~3秒としておくと、ESR、機械特性共に良好となるので好ましい。

さらに、本発明微孔性膜は、取扱い上、長手方向の破断強度が1.5kg/15mm以上、さらに好ましくは1.8kg/15mm以上であると素子巻性が良好となるので好ましい。

本発明微孔性膜の厚みは、特にセバレータとして使用する際には、50μm未満、特に10~40μmの範囲のものが、電気特性、機械特性とも良好であるので好ましい。

また本発明微孔性膜の120℃の熱収縮率が9%未満、好ましくは7%未満としておくと、素子

リドの脂肪酸としては炭素数18のステアリン酸から炭素数22のエルカ酸が上記理由から好ましい。

またカチオン界面活性剤のなかでは、脂肪族アミン塩類が好ましく、ラウリン酸またはオレイン酸のジエタノールアミンが接着性、親和性、安定性、取扱い性の点で特に好ましい。また上記界面活性剤は単独で使用してもよく、複数混合して使用して良いのはもちろんである。

本発明において、微孔性膜の微孔内表面を界面活性剤で被覆し親水化するには、まず界面活性剤を有機溶媒等に溶解させる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの低沸点有機溶媒が好ましい。該溶液中に上記特定の微孔性膜を浸漬させるか、または溶液を噴霧あるいは塗布する。次いで、使用した溶剤等を蒸発せうる温度(通常100℃程度)で加熱乾燥する。

また、界面活性剤を浸漬、噴霧あるいは塗布したのち、微孔性膜を一軸、二軸あるいは多軸に延

の巻締まり等の発生による電気特性の経時悪化を防止できるので好ましい。

本発明の親水化された微孔性膜を製造する方法としては次に述べる方法が最も好ましいものであるが、もちろんこれに限定されるものではない。

まずポリオレフィン微孔性膜は以下のようにして製造することができる。ポリオレフィン樹脂100重量部に、ジシクロヘキシルフタレート(DCHP)又はトリフェニルフォスフェイト(TPP)のような塩化ビニル等の可塑剤として使用されているフタル酸エステル又はリン酸エステル等の有機固体80重量部から240重量部、好ましくは100重量部から200重量部を配合し、溶融押出しした後、トリクロルメタン、トリクロルエタン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、トルエン、キシレン等の有機固体の良溶媒を用いて、上記有機固体の添加量の95%以上を抽出するのが好ましく、より好ましくは98%以上である。

このとき、微孔膜の断面から見た構造が楕円孔

でランダムに積層され、かつ断面における楕円孔の積層数を20以上とするために、溶融押出温度を210℃程度と低くし、フィルム状またはチューブ状に成形する際に、6以上好ましくは8以上のドラフト比で引取り、該有機固体の融点以上、該ポリオレフィン樹脂の溶融結晶化温度以下で冷却固化し巻取る。さらにロール式延伸機あるいは、ステンタ式延伸機を用いて少なくとも一軸に該ポリオレフィンのガラス転移温度以上、融点-10℃以下の温度で1.5~8倍に延伸することにより本発明の微孔性膜を得ることができる。この微孔性膜に有機溶媒等に溶解させた該界面活性剤を浸漬し、乾燥することによって本発明の親水化された微孔性膜を得ることができる。

こうして得られた微孔性フィルムは特に電池用セパレータとして優れた特性を有するばかりでなく孔径の均一性、機械特性にすぐれるため、ミクロフィルタにも優れた特性を発揮する。

〔発明の効果〕

本発明はポリオレフィン微孔性膜の平均空孔径、

とった後の重量(W_2)を測定し、該試料の浸漬前の重量(W_1)及び流動パラフィンの密度(ρ)より空孔体積(V_0)を次式で求める。

$$V_0 = (W_2 - W_1) / \rho$$

空孔率(Pr)は、見掛け体積(厚み、寸法より計算される値) V と空孔体積 V_0 より計算される。

$$Pr = V_0 / V \times 100 (\%)$$

(3) 厚み方向層密度

サンプルを液体窒素温度で凍結し、最大強度方向にそってミクロトームで断面を切り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)にて断面の観察像を捕らえる。この観察像により厚み方向に沿って空間分解能0.01~0.03 μm にて該像の明暗(あるいは強度)情報を取り出し、高速フーリエ交換(FFT)より該パワースペクトルを求め、該スペクトルの最大ピーク(直流成分を除く)の波数[主要波数(μm^{-1})]を求め、該測定点での厚み方向層密度を、(該測定点での厚み(μm)) \times (該主要波数(μm^{-1}))で求める。以上の操

空孔率および厚み方向層密度を特定化したものに界面活性剤を浸漬し内表面を被覆したことにより、電解液に対する濡れ性および保持性に優れ、かつ塗膜接着性(耐久性)に優れたものが得られる。したがって電池用セパレータとして用いた場合に、電解液含浸性、保持性に優れ、電気特性の経時変化が少ない。

〔特性の測定方法及び効果の評価方法〕

次に本発明に関する測定方法及び評価方法について、まとめて示す。

(1) 平均孔径

サンプル表面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察により孔径の長軸及び短軸を測定し、平均長軸及び平均短軸の相乗平均を平均孔径とする。なおこのとき、空孔の内部にフィブリル状物(単数あるいは複数)がある場合、このフィブリル状物は平均空孔径の測定より除外する。

(2) 空孔率(Pr)

試料(10 \times 10cm)を流動パラフィンに24時間浸漬し、表層の流動パラフィンを十分に拭き

作を任意の測定点について少なくとも5回行ないその平均をもって、該サンプルの厚み方向層密度とする。なお、SEMの倍率は、3000~10000倍が測定し易い。

参考文献:「FFTの使い方」産報出版、1981年

(4) 親水化評価

(a) 濡れ指数(dyne/cm)

JIS K6782に準じて測定した。

(b) 水に対する濡れ性

サンプルを雰囲気温度25℃にて24時間保持後、サンプルを水平面におき、サンプル上5~20mmの高さより蒸留水を滴下させる。このとき蒸留水がサンプル面に接した時より、サンプル面を透過し、反対面を湿すまでの時間を測定下記のランクで示した。

判定

◎: 瞬時(0.5秒以下)

○: 0.5秒を越え1.0秒未満

△: 1.0秒を越え5.0秒未満

×: 5.0秒を越えるもの

(c) γ -ブチロラクトンに対する濡れ性

(b) の水に対する濡れ性の蒸留水に代えて γ -ブチロラクトンにした以外は(b) とまったく同様に評価した。

(5) 親水化の耐久性 (塗膜接着性)

サンプルを沸騰水で10時間処理し、乾燥し(4)の(b) とまったく同様に評価した。

(6) 流動パラフィン透過時間

JIS K9003に規定された、37.8℃における粘度が 77 ± 1 センチストークスの流動パラフィンを使用し、流動パラフィン及びサンプルを雰囲気温度25℃にて24時間保持後、サンプルを水平面におき、サンプル上5~20mmの高さより流動パラフィン0.03~0.06gを自然落下させる。

このとき流動パラフィンがサンプル面に接した時より、サンプル面を透過し反対面を湿すまでの時間を測定し流動パラフィン透過時間(秒)とする。

(7) ESR (等価直列抵抗)

4 dl/g、 $II = 97.5\%$) 100重量部とジシクロヘキシルフタレート(DCHP、大阪有機化学工業㈱製) 120重量部とを二軸押出機を用いて熔融ブレンドし、ペレット化した。次に、これを40mm押出機を用いて210℃のTダイより熔融押出し、ドラフト比(Tダイリップ間隙/キャストフィルム厚み) 7にて70℃の水槽に導き冷却固化しキャストフィルムを得た。こうして得られたフィルムは厚み80 μ mであった。

次に、該キャストフィルムを45℃の1-1-1-トリクロルエタン抽出槽に導いて抽出を行ない、添加したDCHPの99%以上を取除いた。

引続き、ロール延伸装置を用いて長手方向に120℃にて3.5倍に延伸し、ステンターにて幅方向に1.4倍延伸し145℃にて12秒熱固定を行なった。該フィルムをポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル(“ノニポール”95、三洋化成工業㈱製)のエタノール3%溶液に5秒間浸漬し、100℃で2分間乾燥した。

こうして得られた膜は、第1表に示す通り親水

特開昭61-187221に基づき γ -ブチロラクトンにトリエチルアミン、フタル酸を溶解し3.1mS/cmの電解液を用意した。この電解液中での微孔性膜の1kHzでの直流抵抗成分をESR(Ω)とした。

ここで、比較サンプルとして、電解コンデンサ紙(マニラ紙MER2.5 50)の値(2.0 Ω)を基準とし、1.7 Ω 以下を○、1.8~2.2 Ω を△、2.3 Ω 以上を×とした。

尚、測定条件は次の通り。

(a) 電極: 白金電極(25mm角)

測定荷重240g

(b) インピーダンス測定機:

AG-4311 LCR METER (安藤電気㈱製)

測定条件: 1kHz、5Vレンジ

[実施例]

次に実施例に基づいて本発明について説明する。

実施例 1

ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレンパウダー(三井東圧㈱製、JSタイプ、 $[\eta] = 2$ 、

性および電解液の濡れ性、さらに親水化の耐久性に優れ、ESRも小さくまた高温 γ -ブチロラクトン中でのESR変化も小さく、電池用セパレータとして優れる特性を有することが分かる。

実施例 2

実施例1と同様にしてキャストフィルムを得、同様に抽出を行ない、添加したDCHPの99%以上を取除いた。該フィルムをロール延伸装置を用いて長手方向に125℃にて2.7倍延伸し、続いてステンターにて幅方向に1.3倍延伸し140℃にて12秒間熱固定を行なった。また界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル(“エマルミン”70、三洋化成工業㈱製)2部と脂肪酸アミンとしてラウリン酸ジエタノールアミン1部の混合物をエタノールに溶かし3%溶液を調整し上記フィルムに5秒間浸漬し、100℃で2分間乾燥した。

かくして得られた膜は第1表に示すように親水性、電解液の濡れ性および親水化の耐久性に優れ、実施例1同様セパレータとして優れた電気特性及

び信頼性を有することが分かる。

実施例 3

ポリオレフィン樹脂として高密度ポリエチレン〔三井石油化学工業製、“HI-Zex”3300、100重量部とジシクロヘキシルフタレート110重量部とを熔融ブレンドし、ペレット化した。次に、これを40mm押出機を用いて220℃のTダイより熔融押出し、ドラフト比9にて65℃の水槽に導き冷却固化し未延伸シートを得た。こうして得られたシートの厚みは60μmであった。次に該シートを45℃の1-1-1トリクロルエタン抽出槽に導いて抽出を行ない、添加剤の99%以上を取除いた。該シートをロール延伸装置を用いて長手方向に120℃にて2.5倍延伸し、123℃で熱固定した。該シートをポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2部/ステアリン酸モノグリセリド1部の混合液のエタノール3%溶液に5秒間浸漬し、100℃で2分間乾燥した。

こうして得られた親水化された微孔性膜の評価結果を第1表にまとめて示すが、実施例1と同様

優れた親水性と電気特性及び信頼性を有していることが分かる。

比較例 1, 2, 3

実施例1, 2, 3を界面活性剤で処理しなかった以外は実施例1, 2, 3と同様にして微孔性膜を製造した。第1表にその特性を示すが、いずれも濡れ張力が低く、水およびγブチロラクトンの濡れが悪く、ESRが大きいものであった。

比較例 4

実施例1とまったく同様の原料組成、押出、キャスト装置を用いて厚み30μmのフィルムを得た。

次に該フィルムを45℃の1-1-1トリクロルエタン抽出槽に導いて抽出を行ない、添加剤DCHPの99%以上を取除いた。続いて該フィルムを実施例1とまったく同様に界面活性剤に浸漬、乾燥した。

本微孔性膜の特性を第1表にまとめて示すが、平均空孔率が小さいと、水およびγブチロラクトンの濡れが悪く、100℃、γブチロラクトン浸

漬後のESRが低下しており、長期信頼性の点で劣ることがわかる。

比較例 5

ポリオレフィン樹脂として、 $[\eta] = 1.9$ のポリプロピレンを用い、210℃に設定された口金より、ドラフト比50で水槽キャスト(70℃)し25μmのフィルムを得た。該フィルムを130℃で5分間アニールしたのち95℃で延伸速度100%/分で1.75倍延伸し、135℃で3分間アニールし微孔性膜を得た。該膜を実施例1と同様に界面活性剤で親水化処理を行なった。得られた膜の特性を第1表に示したが、平均空孔径が小さく、空孔率が低いものであり、親水化の耐久性およびESRの長期信頼性に劣るものであった。

第 1 表

	基 材	平均孔径 (μm)	空孔率 (%)	厚み方向 層密度	親 水 化 評 価			親水化の 耐久性	脱バリ 透過時間 (sec)	ESR	
					濡れ指数	水に対する 濡れ性	γ-ブチロラクトン 濡れ性			浸漬前	浸漬後 ^{*3}
実施例 1	PP ^{*1}	0.7	60	48	58<	○	◎	○	1.5	○	○
" 2	PP	0.4	65	60	57	◎	◎	◎	2.0	○	○
" 3	PE ^{*2}	0.8	68	42	58<	◎	◎	◎	1.5	○	○
比較例 1	PP	0.7	65	48	30	×	×	—	0.8	×	×
" 2	PP	0.4	60	60	30	×	×	—	1.1	×	×
" 3	PE	0.8	68	42	31	×	△	—	1.0	×	×
" 4	PP	0.03	52	24	56	△	△	△	6.0	△	×
" 5	PP	0.02	45	150	58<	△	○	△	3.0	○	×

*1 ポリプロピレン

*2 高密度ポリエチレン

*3 100℃ γ-ブチロラクトン8時間浸漬後の値

4. 図面の簡単な説明

第1図は走査電子顕微鏡で観察した本発明にかかる親水化されたポリオレフィン微孔性膜の表面結晶構造である(総合倍率10000倍)。

第2図はその断面結晶構造である(総合倍率10000倍)。

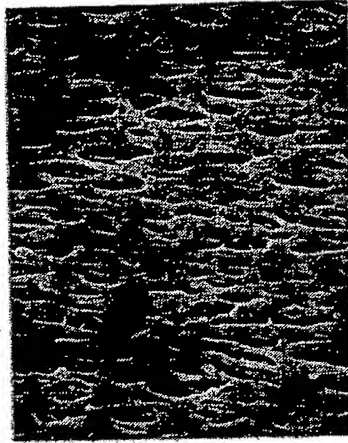
特許出願人 東レ株式会社



第 1 図

BEST AVAILABLE COPY

特開平1-186752(8)



第 2 図